

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-273741

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

B29C 39/02
B82B 1/00
B82B 3/00
C08J 5/00
C08K 3/04
C08L101/00
// B29K 21:00
B29K101:10

(21)Application number : 2001-074244

(71)Applicant : POLYMATECH CO LTD
NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 15.03.2001

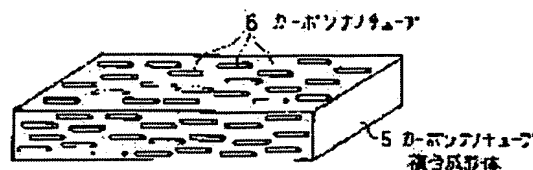
(72)Inventor : HIDA MASAYUKI
KIMURA TORU
YUMURA MORIO
OSHIMA SATORU
AGO HIROKI
UCHIDA KUNIO
KAKU DATE YOUZOU
YOKOI HIROYUKI

(54) CARBON NANO-TUBE COMPOSITE MOLDED OBJECT AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon nano-tube composite molded object capable of developing excellent anisotropic function not obtained heretofore with respect to properties such as electrical properties, thermal properties mechanical properties or the like, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The carbon nano-tube composite molded object 5 is molded in such a state that carbon nano-tubes 6 are arranged in a matrix in a definite direction to be compounded with the matrix. As the matrix, at least one kind of an organic polymer selected from a thermoplastic resin, a



curable resin, rubber and a thermoplastic elastomer is preferable. The composite molded object 5 is manufactured by injecting a composition, wherein the carbon nano- tubes 6 are contained in the matrix, in the molding recessed part of a mold and applying a magnetic field to the composition in a definite direction by a magnet to arrange the carbon nano-tubes 6 in the definite direction to solidify the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The carbon nanotube composite molding object characterized by being fabricated where a carbon nanotube is arranged and compounded in the fixed direction in a matrix.

[Claim 2] The carbon nanotube composite molding object according to claim 1 characterized by matrices being at least one sort of organic giant molecules chosen from thermoplastics, hardenability resin, rubber, and thermoplastic elastomer.

[Claim 3] The manufacture approach of the carbon nanotube composite molding object characterized by making it solidify and fabricating in the condition of having made the magnetic field impressing to the constituent which contains a carbon nanotube in a matrix, and having made the carbon nanotube arranging in the fixed direction.

[Claim 4] The manufacture approach of the carbon nanotube composite molding object according to claim 3 characterized by matrices being at least one sort of organic giant molecules chosen from thermoplastics, hardenability resin, rubber, and thermoplastic elastomer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] A carbon nanotube can arrange this invention in the fixed direction in a matrix, it can demonstrate an anisotropy function about properties, such as an electrical property, a thermal property, and a mechanical property, and it is related with the carbon nanotube composite molding object which can be used as electronic parts, a thermally conductive ingredient, a high intensity ingredient, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, about a carbon nanotube and its manufacture approach, it is indicated by JP,5-125619,A, JP,7-216660,A, etc. According to those official reports, taking advantage of the specific function of a carbon nanotube, many interesting application development of an electron emission component, hydrogen storage, a thin film cell, a probe, a micro machine, semi-conductor very large scale integration, a conductive ingredient, a thermally conductive ingredient, a high intensity high elasticity ingredient, etc. is considered actively.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, as for the carbon nanotube composite molding object which solidifies the constituent which blended the conventional carbon nanotube with the matrix of resin, rubber and a metal, the ceramics, etc., and is acquired, what the carbon nanotube was distributing to the random sense in the matrix was main. Therefore, it was a direction-ingredient that functions, such as a mechanical property acquired, electrical conductivity, and the electron emission characteristic, also have the same function in any direction at random etc.

[0004] It is possible to make a flow direction arrange a carbon nanotube by the approach of, fabricating the constituent which contains a carbon nanotube in a matrix on the other hand at the ** place which does not become thin flowing space, or extending a constituent etc. However, it is impossible to make a carbon nanotube arrange in the thickness direction of a tabular Plastic solid, and the array of a carbon nanotube was not able to be made to not necessarily control in the direction of arbitration by the approach of making a carbon nanotube arranging in the flow direction.

[0005] Furthermore, the manufacture approach of growing up a carbon nanotube in the fixed direction in a gaseous phase is advocated by JP,11-194134,A and JP,10-265208,A from catalyst molecules, such as iron arranged on the base, cobalt, and nickel. However, when a carbon nanotube is made to arrange in the fixed direction on a flat-surface substrate using this approach, only the composite molding object which the carbon nanotube arranged perpendicularly to the flat surface is acquired. Therefore, it was difficult to manufacture the carbon nanotube composite molding object of an arbitration configuration.

[0006] This invention is made paying attention to the trouble which exists in the above-mentioned conventional technique. The place made into the purpose is by the former about properties, such as an electrical property, a thermal property, and a mechanical property, to offer the carbon nanotube composite molding object which can demonstrate the outstanding anisotropy function which was not obtained, and its manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, the carbon nanotube composite molding object of invention according to claim 1 is characterized by being fabricated where a carbon nanotube is arranged and compounded in the fixed direction in a matrix.

[0008] The carbon nanotube composite molding object of invention according to claim 2 is characterized by

matrices being at least one sort of organic macromolecules chosen from thermoplastics, hardenability resin, rubber, and thermoplastic elastomer in invention according to claim 1.

[0009] The manufacture approach of the carbon nanotube composite molding object invention according to claim 3 is in the condition of having made the magnetic field impressing to the constituent which contains a carbon nanotube in a matrix, and having made the carbon nanotube arranging in the fixed direction, and is characterized by making it solidify and fabricating.

[0010] The manufacture approach of the carbon nanotube composite molding object invention according to claim 4 is characterized by matrices being at least one sort of organic macromolecules chosen from thermoplastics, hardenability resin, rubber, and thermoplastic elastomer in invention according to claim 3.

[0011] Therefore, the carbon nanotube composite molding object which made the carbon nanotube arrange in the fixed direction of arbitration turns into a composite molding object which has the anisotropy from which the function demonstrated by the direction or its extent differs about properties, such as an electrical property peculiar to a carbon nanotube, a thermal property, and a mechanical property.

[0012] For example, about an electrical property, electrical conductivity can be high in a specific direction as a conductive ingredient, and the addition of a carbon nanotube can discover fewer and high electrical conductivity as compared with the case where it is not arranged in the fixed direction. Moreover, the electron emission characteristic of a carbon nanotube can arrange a part for the end of many carbon nanotubes by the end face of a composite molding object as compared with the case where the electron emission from the end of a nanotube is considered to be the most efficient, and is not arranged in the fixed direction.

[0013] When a carbon nanotube is made to arrange in the thickness direction of a tabular Plastic solid about a thermal property for example, a difference arises in parallel thermal conductivity and the thermal conductivity of the direction of a right angle to an array. That is, since the thermal conductivity of shaft orientations is larger than vertical thermal conductivity on a shaft, the direction of the thermal conductivity of the thickness direction of a tabular Plastic solid becomes large, and the carbon nanotube itself serves as an anisotropy ingredient. Make a carbon nanotube graphite-ize in this case, and make it in addition, more desirable for thermal conductivity to improve further.

[0014] If an one direction perpendicular to the thickness direction of a tabular Plastic solid is made to arrange a carbon nanotube about mechanical characteristics for example, the anisotropy of an elastic modulus will arise and tensile strength, crookedness-proof reinforcement, etc. will improve rather than the other direction.

[0015] In addition, an anisotropy can be discovered also in a magnetic property, coefficient of linear expansion, a dielectric property, an electric-wave absorption property, etc., and it can use for a sound deadener and various applications, such as a wave absorber.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained to a detail. The carbon nanotube composite molding object is fabricated where a carbon nanotube is arranged and compounded in the fixed direction in a matrix. This carbon nanotube composite molding object is fabricated by tabular, tubular, massive, and the configuration of other arbitration, and is used.

[0017] Although not limited especially about the class or the manufacture approach of a carbon nanotube which are used by this invention, it is formed from carbon and a diameter makes the shape of a tube to nano meter order. For example, the carbon nanotube obtained by the manufacture approach indicated by each official report, such as JP,6-157016,A, JP,6-280116,A, JP,10-203810,A, and JP,11-11917,A, can be used. Although it is becoming general to use an arc discharge method, a laser evaporation method, a thermal decomposition method, the method of using plasma discharge, etc. are studied by composition of a carbon nanotube in recent years, and can also use the carbon nanotube obtained by those approaches for it.

[0018] The carbon nanotube has the structure with which 6 angle mesh which a carbon atom constitutes was connected in the shape of a tube. As for the thing of one-sheet structure, the tube of 6 angle mesh is called a single Wall nanotube (it is hereafter called SWNT for short), and, on the other hand, what consists of tubes of multilayer 6 angle mesh is called the multi-wall nanotube (it is hereafter called MWNT for short). It is determined to some extent by a synthetic approach, conditions, etc. of what kind of structure a carbon nanotube is obtained.

[0019] Although an amorphous carbon nano particle, fullerene, a metal nano particle, etc. are mixed in a carbon nanotube and coincidence as a by-product, these by-products may be contained in the product. Since

it is meltable to organic solvents, such as toluene, hydrogen disulfide, benzene, and a chlorobenzene, fullerene can be extracted. Moreover, since it is narrower than between the layers of a carbon nano particle or the piece of graphite between the layers of a carbon nanotube, it is possible to use this, only for a nano particle and the piece of graphite to form an intercalation compound alternatively, to make them sinter at low temperature more, and to remove. Consumption of the nanotube by the part and combustion to which processing temperature became low can be suppressed by this, and recovery increases.

[0020] Moreover, although based also on a generation method, a carbon nanotube is the ingredient of a high aspect ratio, and has the structure with which what was generated became entangled intricately in many cases. Although you may make it distribute by ultrasonic distribution etc., these may carry out grinding processing on condition that predetermined [desirable], and may process the die length of a carbon nanotube shorter than a generate time. Although the approach of grinding processing is not limited, the method of using the ball mill containing the water containing dry grinding methods, such as shear and trituration, or a surface active agent, an organic solvent, etc., a homogenizer, etc. is adopted.

[0021] The carbon nanotube used by this invention is not what was restricted to SWNT or MWNT.

Furthermore, what contains a metal, or other inorganic substances and organic substance in a carbon nanotube, the thing with which carbon or other matter were filled up in the carbon nanotube, and a carbon nanotube can also use the thing of the shape of a coiled form (spiral) or fibril, and the other so-called nano fibers. Although the diameter and die length of a carbon nanotube are not limited, either, 1-20nm and tube die length have [the diameter of points, such as the ease of manufacture, and functional manifestation nature, to a carbon nanotube] the range desirable [moreover,] of 50nm - 100 micrometers.

[0022] Next, the matrix with which a carbon nanotube is blended is an ingredient used as the base material which blends a carbon nanotube. As this matrix, resin, rubber, thermoplastic elastomer, adhesives, a coating, ink, a metal, an alloy, the ceramics, cement, a gel object, paper, fiber, textile fabrics, a nonwoven fabric, etc. can be used. And a matrix can be chosen according to military requirements, such as the hardness of the composite molding object made into the purpose, a mechanical strength, thermal resistance, electrical characteristics, endurance, and dependability. At least one sort of organic macromolecules with which fabrication nature is chosen from easy thermoplastics, hardenability resin, rubber, and thermoplastic elastomer especially are suitable.

[0023] As concrete thermoplastics, ethylene-alpha olefin copolymers, such as polyethylene, polypropylene, and ethylene propylene rubber, The poly methyl pentene, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinyl acetate, An ethylene-vinylacetate copolymer, polyvinyl alcohol, a polyvinyl acetal, Fluorine system polymers, such as polyvinylidene fluoride and polytetrafluoroethylene, Polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, Polystyrene, a polyacrylonitrile, a styrene acrylonitrile copolymer, ABS plastics, polyphenylene ether and denaturation PPE resin, aliphatic series, and aromatic polyamide Polymethacrylic acid ester, such as polyimide, polyamidoimide, polymethacrylic acid, and its methyl ester Thermoplastics, such as polyacrylic acid, a polycarbonate, a polyphenylene sulfide, the poly ape phone, polyether sulphone, polyether nitril, a polyether ketone, the poly ketone, a liquid crystal polymer, silicone resin, and an ionomer, etc. is mentioned.

[0024] As hardenability resin, an epoxy resin, phenol resin, acrylic resin, urethane resin, polyimide resin, an unsaturated polyester resin, diallyl phthalate resin, dicyclopentadiene resin, benz-cyclo-butene resin, etc. are mentioned. In addition, about the hardening gestalt of hardenability resin, it is not limited to thermosetting, but the resin by the hardening approach according to conventional methods, such as a photoresist and moisture hardenability, can be used.

[0025] Natural rubber or synthetic rubber can be used as rubber. As synthetic rubber, butadiene rubber, polyisoprene rubber, styrene butadiene rubber, nitrile rubber, hydrogenation nitrile rubber, chloroprene rubber, ethylene-propylene rubber, chlorinated polyethylene, chlorosulfonated polyethylene, isobutylene isoprene rubber and halogenation isobutylene isoprene rubber, a fluororubber, polyurethane rubber, silicone rubber, etc. are mentioned.

[0026] As thermoplastic elastomer, a styrene-butadiene or a styrene-isoprene block copolymer, its hydrogenation polymer and a styrene thermoplastic elastomer, thermoplastic elastomer olefin, vinyl chloride system thermoplastic elastomer, thermoplastic elastomer polyester, polyurethane system thermoplastic elastomer, thermoplastic elastomer polyamide, etc. are mentioned. If recycle nature is taken into consideration, it is desirable to use above-mentioned thermoplastics or thermoplastic elastomer.

[0027] It is desirable from a viewpoint of dependability to use at least one sort chosen from at least one sort

chosen from silicone rubber, an epoxy resin, polyimide resin, a bismaleimide resin, benz-cyclo-butene resin, a fluororesin, and polyphenylene ether resin especially silicone rubber, an epoxy resin, and polyimide resin especially.

[0028] Moreover, even if it blends the polymer alloy which consists of two or more organic macromolecules chosen from the above or blends additives, such as organic fiber, such as a well-known plasticizer, a filler and a curing agent, a carbon fiber, and a glass fiber, an aramid fiber, a stabilizer, and a coloring matter, it does not interfere.

[0029] Moreover, it may be desirable, if an organic solvent and water are added and the viscosity of a constituent is reduced for the purpose which make it easy to arrange when it carries out or a magnetic field is impressed that it is easy to blend the carbon nanotube added in a matrix. Furthermore, distributed stabilizers, such as a surfactant, may be used in order to raise a distributed condition.

[0030] As an amount of the carbon nanotube blended with a matrix, the range per matrix 100 weight section and of the 0.01 - 100 weight section is desirable. When an anisotropy function cannot fully be discovered when these loadings are under the 0.01 weight section, but exceeding the 100 weight sections, the dispersibility of the carbon nanotube in a matrix falls and is not desirable. As loadings [additives / of the matrix material used in fact / a class, other additives, etc.] of the carbon nanotube of the range which can arrange by the magnetic field and can discover an anisotropy function effectively although it changes with the magnetic field strength to be used, the range of 0.1 - 20 weight section is practical.

[0031] Furthermore, in order to raise the wettability and the adhesive property of a carbon nanotube and a matrix material, it is desirable to perform cleaning processing and washing processing for the front face of a carbon nanotube beforehand, or to perform activation, such as UV irradiation processing, corona discharge treatment, plasma treatment, flame treatment, and ion-implantation processing. In addition, much more advanced features of the composite molding object acquired by becoming easy to carry out distributed mixing of still a lot of carbon nanotubes easily can be attained by processing by coupling agents, such as a silane system, and a titanium system, an aluminum system, after such surface preparation.

[0032] Especially as an approach of distributing a carbon nanotube, it is not limited into a matrix. For example, what is necessary is to add the carbon nanotube of the specified quantity in the case of a liquefied giant molecule, and just to mix with a usual mixer and a usual blender to it. Furthermore, processing by the supersonic wave or vibration may be performed for the purpose which raises a mixed distribution condition. It is desirable to add degassing actuation by the vacuum or pressurization in order to remove the mixed air. In the case of solid-state giant molecules, such as a pellet and a powder configuration, the carbon nanotube of the specified quantity can be added, and kneading distribution can be carried out using kneading machines, such as the usual extruder, a kneader, and a roll.

[0033] As magnetic field strength impressed in order to make a carbon nanotube arrange in the fixed direction, the range of 0.05-30 teslas is desirable as flux density. When flux density is less than 0.05 teslas, a carbon nanotube cannot be made to arrange in the fixed direction enough, when exceeding 30 teslas, magnetic field strength is superfluous, and the effectiveness of an array does not improve any more. Although it can set up experimentally according to the class of the matrix used in fact and carbon nanotube, an addition and the configuration of the carbon nanotube composite molding object which it is going to acquire, and the military requirement of a final product, as flux density which can make a carbon nanotube arrange effectively, the range of 5-20 teslas is practical.

[0034] A permanent magnet, an electromagnet, a coil, etc. can be used as a generating means of the magnetic field impressed from the outside. In this invention, since the carbon nanotube which has diamagnetism can be made to arrange in parallel to line of magnetic force, the sense of a magnetic field should just arrange magnetic N pole and the magnetic south pole according to the desired array direction. In addition, even if it makes it arrange so that line of magnetic force may become curve-like, even if it arranges a magnet so that N pole and N pole may counter and arranges a magnet only in one side, it does not interfere. Namely, what is necessary is to adjust the sense of line of magnetic force and just to impress a magnetic field so that the anisotropy of the target function may be discovered.

[0035] By the press-forming method, the extrusion method, the transfer-molding method, the calender fabricating method, etc., fabrication of the obtained mixed constituent can be carried out to tabular and which tubular and massive configuration to search for, and it can manufacture a composite molding object. Furthermore, it is also possible to process it in the shape of a thin film according to processes, such as paint and printing. Thus, the acquired carbon nanotube composite molding object was able to check the fact with

the enlargement by the electron microscope, although the carbon nanotube was arranged in the fixed direction of arbitration.

[0036] The effectiveness demonstrated according to the operation gestalt explained above is summarized to below, and is indicated.

- As for the carbon nanotube composite molding object explained with the operation gestalt, the carbon nanotube is arranged in the fixed direction of arbitration. For this reason, in the direction where a carbon nanotube is prolonged, and the direction of other, properties, such as an electrical property, a thermal property, and a mechanical property, differ, and the outstanding anisotropy function which was not obtained can be demonstrated in the former. And a carbon nanotube can demonstrate an anisotropy function about a minute composite molding object from it being a very minute ingredient.

[0037] - Such a carbon nanotube composite molding object can make the carbon nanotube in a matrix arrange in the fixed direction of arbitration efficiently by making a magnetic field impress to the constituent containing a carbon nanotube.

[0038] - In addition to this, a carbon nanotube composite molding object can discover an anisotropy in a magnetic property, the electromagnetic-like property, coefficient of linear expansion, a dielectric property, etc. Therefore, it is possible to use for various applications, such as a pressure sensor, a pressure-sensitive switch, a magnetic-shielding ingredient, a magnetic-recording ingredient, and a magnetic filter.

[0039]

[Example] Hereafter, an example is given and said operation gestalt is explained still more concretely. In each example, what was produced based on the following synthetic examples was used for the carbon nanotube. Although the carbon nanotube composite molding object fabricated to tabular in each example and the example of a comparison is described, this invention is not limited to this.

[0040] The thermal decomposition method using a catalyst as an example of the synthetic approach of the carbon nanotube used for below in each example is explained. This approach is almost the same as carbon fiber vapor growth.

[0041] That is, ethylene and a propane are first introduced with hydrogen as material gas into a thermostat. In this case, as material gas, the raw material which contains oxygen, such as unsaturated hydrocarbon, such as saturated hydrocarbon, such as methane, ethane, a propane, butane, a hexane, and a cyclohexanone, ethylene, a propylene, benzene, and toluene, an acetone, a methanol, and a carbon monoxide, besides this is sufficient.

[0042] Next, a carbon nanotube is made to generate by heated or cooling the above-mentioned material gas introduced into the thermostat, controlling vapor pressure, introducing into a pyrolysis furnace according to a hydrogen gas stream further, and carrying out the pyrolysis of ethylene and the propane as material gas.

(Example 1) The manufacturing installation and the manufacture approach for manufacturing the tabular carbon nanotube composite molding object of this example are explained based on drawing 4 from drawing 1.

[0043] As shown in drawing 2, while opposite arrangement of the metal mold 1a and 1b of a pair is carried out, the shaping crevice 2 corresponding to the tabular carbon nanotube composite molding object made into the purpose is cut in the opposed face of one metal mold 1a. Both the metal mold 1a and 1b is formed of aluminum, and coating processing of the inside of the shaping crevice 2 is carried out with the fluororesin. And the shaping crevice 2 of metal mold 1a and 1b was filled up with the constituent 3 which carried out 1 weight section addition and stirred the carbon nanotube to the thermosetting trade name EPO rack G-157MB]100 weight section by unsaturated-polyester-resin [NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd.

[0044] Subsequently, as shown in drawing 3, the mold clamp meal and the shaping crevice 2 were sealed for metal mold 1a and 1b by the fixed pressure. Then, the magnets 4a and 4b of a pair have been arranged to the both ends of metal mold 1a and 1b, and N pole and the south pole of Magnets 4a and 4b were made to counter, as shown in drawing 4. That is, the ten-tesla magnetic field was impressed to the one direction parallel to the inner base of the shaping crevice 2, and it was made to harden in ordinary temperature for 30 minutes. Then, the mold aperture of the metal mold 1a and 1b was carried out, and the carbon nanotube composite molding object 5 was taken out from the shaping crevice 2.

[0045] As shown in drawing 1, the carbon nanotube 6 in the acquired tabular composite molding object 5 was arranged in the fixed direction parallel to a vertical side (the top face or inferior surface of tongue of drawing 1).

(Example 2) The carbon nanotube composite molding object 5 was acquired like the example 1 except

having impressed the ten-tesla magnetic field in the direction perpendicular to the inner base of said shaping crevice 2. The carbon nanotube 6 in the acquired tabular composite molding object 5 was arranged to the vertical side and perpendicular direction of the composite molding object 5, as shown in drawing 5.

(Example 3) The shaping crevice 2 of the metal mold which shows the constituent which carried out 1 weight section addition and stirred the carbon nanotube to drawing 2 was filled up to the thermosetting epoxy resin (trade name EPO tech 310 made from EPO-TECH) 100 weight section. Then, it was operated like the example 1 and the carbon nanotube composite molding object 5 was acquired.

(Example 4) The shaping crevice 2 of metal mold 1a which shows the constituent which carried out 2 weight sections addition and stirred the carbon nanotube to drawing 2 was filled up to the thermosetting epoxy resin (EPO tech 310 made from EPO-TECH) 100 weight section. Then, it was operated like the example 1 and the carbon nanotube composite molding object was acquired.

(Example 5) To the thermoplastic polycarbonate resin [trade name you pyrone S-2000 made from Mitsubishi Engineering plastics] 100 weight section, to the constituent which kneaded the carbon nanotube 1 weight section with the screw extruder, the methylene chloride was added, and it stirred until it dissolved in the shape of [uniform] liquid. The shaping crevice 2 of metal mold 1a which showed the obtained solution to drawing 2 was filled up. Then, impressing a ten-tesla magnetic field to an one direction parallel to the inner base of the shaping crevice 2, heating solidification was carried out at 120 degrees C for 1 hour, and the carbon nanotube composite molding object 5 was acquired.

(Example 6) The carbon nanotube composite molding object 5 was acquired like the example 5 except having impressed the ten-tesla magnetic field in the direction perpendicular to the inner base of the shaping crevice 2 of metal mold 1a.

(Example 1 of a comparison) The shaping crevice 2 of metal mold 1a which shows the constituent 1 which carried out 1 weight section addition and stirred the carbon nanotube to drawing 2 was filled up to the thermosetting unsaturated-polyester-resin [trade name EPO rack [G-157MB of] by NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd.] 100 weight section. Then, leave it for 30 minutes, it was made to harden in ordinary temperature, without impressing a magnetic field, and the carbon nanotube composite molding object was acquired. The carbon nanotube in the acquired compound Plastic solid was distributed in the random direction.

(Example 2 of a comparison) The shaping crevice 2 of metal mold 1a which shows the constituent which carried out 1 weight section addition and stirred the carbon nanotube to drawing 2 was filled up to the thermosetting epoxy resin (EPO tech 310 made from EPO-TECH) 100 weight section. Then, leave it for 30 minutes, it was made to harden in ordinary temperature, without impressing a magnetic field, and the carbon nanotube composite molding object was acquired.

(Example 3 of a comparison) The shaping crevice 2 of metal mold 1a which shows the constituent which carried out 2 weight sections addition and stirred the carbon nanotube to drawing 2 was filled up to the thermosetting epoxy resin (EPO tech 310 made from EPO-TECH) 100 weight section. Then, leave it for 30 minutes, it was made to harden in ordinary temperature, without impressing a magnetic field, and the carbon nanotube composite molding object was produced.

(Example 4 of a comparison) To the thermoplastic polycarbonate resin [trade name you pyrone S-2000 made from Mitsubishi Engineering plastics] 100 weight section, to the pellet 100 weight section which kneaded the carbon nanotube 1 weight section with the screw extruder, the methylene chloride 70 weight section was added, and it stirred until the pellet dissolved completely. The shaping crevice 2 of metal mold 1a which showed the obtained solution to drawing 2 was filled up. Then, heating solidification was carried out at 120 degrees C for 1 hour, without impressing a magnetic field, and the carbon nanotube composite molding object was acquired.

[0046] The storage modulus [in / for the carbon nanotube composite molding object acquired by above-mentioned examples 1, 2, and 5 and 6 lists in the examples 1 and 4 of a comparison / the frequency of 11Hz] E, a loss modulus E, and loss tangent $\tan \delta$ were measured with the dynamic viscoelasticity measuring device [trade name LEO Vibron DDV-III made from Cage En Tech]. Those results were shown in Table 1.

[0047]

[Table 1]

| | 添加量 (重量部) | 配列方向 | E' (N/m ²) | E'' (N/m ²) | tan δ |
|-------|-----------|------|------------------------|-------------------------|-------|
| 実施例 1 | 1 | 面と平行 | 1.8×10^5 | 2.4×10^4 | 0.13 |
| 実施例 2 | 1 | 面と垂直 | 1.2×10^5 | 0.89×10^4 | 0.074 |
| 実施例 5 | 1 | 面と平行 | 1.5×10^6 | 2.2×10^4 | 0.14 |
| 実施例 6 | 1 | 面と垂直 | 0.92×10^6 | 0.78×10^4 | 0.085 |
| 比較例 1 | 1 | 無 | 1.1×10^5 | 0.87×10^4 | 0.078 |
| 比較例 4 | 1 | 無 | 0.95×10^6 | 0.80×10^4 | 0.084 |

Moreover, the magnetic susceptibility [in / for the carbon nanotube composite molding object acquired by an example 3 and 4 lists in the examples 2 and 3 of a comparison / 0-5T] chi was measured with the SQUID magnetization measuring device (the product made from Quantum Design, MPMS-7). Those results were shown in Table 2. In addition, the measurement direction of the following table 2 to the table 4 expresses the semantics of a degree.

[0048]

Parallel: It measured to the sense and parallel direction of a carbon nanotube.

Perpendicular: It measured to the sense and perpendicular direction of a carbon nanotube.

Nothing: A carbon nanotube did not arrange in the fixed direction, but measured the sample distributed at random.

[0049]

[Table 2]

| | 添加量 (重量部) | 測定方向 | χ (/g) | $ \Delta \chi $ (/g) |
|-------|-----------|------|-----------------------|----------------------|
| 実施例 3 | 1 | 平行 | -6.4×10^{-5} | 1.2×10^{-6} |
| | | 垂直 | -7.5×10^{-5} | |
| 実施例 4 | 2 | 平行 | -8.2×10^{-5} | 1.0×10^{-6} |
| | | 垂直 | -8.3×10^{-5} | |
| 比較例 2 | 1 | 無 | -7.0×10^{-5} | — |
| 比較例 3 | 2 | 無 | -8.2×10^{-5} | — |

Furthermore, the electric resistance value of the carbon nanotube composite molding object acquired in the example 3 and the example 2 of a comparison was measured, and the result was shown in Table 3. In addition, an electric resistance value is a value which measured and computed the electrical potential difference between 2 terminals at the time of energizing the current of 1mA of direct currents in the distance between terminals of 1mm.

[0050]

[Table 3]

| | 添加量 (重量部) | 測定方向 | 電気抵抗値 (Ω) |
|-------|-----------|------|--------------------|
| 実施例 3 | 1 | 平行 | 17.8×10^3 |
| | | 垂直 | 1.14×10^3 |
| 比較例 2 | 1 | 無 | 6.06×10^3 |

Moreover, coefficient of linear expansion [in / for the carbon nanotube composite molding object acquired by an example 1 and 2 lists in the example 1 of a comparison / the temperature of 30-200 degrees C] was measured with the thermomechanical analysis measuring device (product made from METORA TMA-40, TA-3000). Those results were shown in Table 4.

[0051]

[Table 4]

| | 添加量 (重量部) | 測定方向 | 線膨張係数 (/°C) |
|-------|-----------|------|-----------------------|
| 実施例 1 | 1 | 平行 | 1.45×10^{-4} |
| | | 垂直 | 1.70×10^{-4} |
| 比較例 2 | 1 | 無 | 1.57×10^{-4} |

The anisotropy of a table 2 which is the MAG is accepted from change of magnetic susceptibility chi especially about the example 3. Moreover, the anisotropy of electric resistance is accepted from an electric resistance value change about the example 3 of Table 3. Furthermore, the anisotropy of linear expansion is accepted from change of coefficient of linear expansion about the example 1 of Table 4. In addition, as shown in Table 1, in the example 1, it was larger than the direction where a direction parallel to the vertical

side of a Plastic solid about a storage modulus E and a loss modulus E is perpendicular, and it turned out that the elastic modulus is excellent.

[0052] In addition, said operation gestalt is changed as follows and this invention can also constitute it.

- The direction of the magnetic field impressed to the constituent 3 containing a carbon nanotube may be set up in the direction of slant to the inner base of the shaping crevice 2 of metal mold 1a into a matrix.

[0053] - Coats, such as a ferromagnetic ingredient, may be formed on the surface of a carbon nanotube, and you may constitute so that a carbon nanotube may be arranged effectively. Thus, if constituted, an anisotropy can be demonstrated more effectively.

[0054] - Carbon fibers, such as graphitized-carbon fiber, can also be blended with a matrix with a carbon nanotube. Thus, when constituted, an anisotropy can be demonstrated also about thermal conductivity and electric insulation.

[0055] - A metal, the ceramics, the other inorganic substances, or those precursors can be used as a matrix, a magnetic field can be impressed in the state of a melting condition or solvent distribution, it can calcinate after cooling solidification or desiccation after that, and a composite molding object can be manufactured. For example, the aluminium alloy constituent which blended the carbon nanotube is held in the container of a predetermined configuration, and carries out melting, a magnetic field can be impressed in the condition, a carbon nanotube can be made to be able to arrange in the fixed direction, cooling solidification of it can be carried out, and a composite molding object can be manufactured. Furthermore, hold constituents which blended the carbon nanotube, such as phenol resin and an epoxy resin, in the container of a predetermined configuration, and they carry out melting, impress a magnetic field in the condition and a carbon nanotube is made to arrange in the fixed direction, it can calcinate after drying it, a matrix can be made to be able to carbonize or graphitize, and a carbon nanotube carbon composite molding object can be manufactured. Thus, when constituted, anisotropies, such as hardness of a composite molding object, a mechanical strength, thermal resistance, electrical characteristics, and endurance, can be made to discover.

[0056] Furthermore, the technical thought grasped from said operation gestalt is indicated below.

- For 1-20nm and die length, a diameter is [a carbon nanotube] the carbon nanotube composite molding object according to claim 1 or 2 it is [object] 50nm - 100 micrometers. Thus, when constituted, while being able to manufacture a carbon nanotube easily, the anisotropy function of a carbon nanotube composite molding object can be made to discover effectively.

[0057] - The loadings of a carbon nanotube are a carbon nanotube composite molding object according to claim 1 or 2 which is 0.1 - 20 weight section to a matrix. Thus, when constituted, by the magnetic field, the array of a carbon nanotube can be possible and an anisotropy function can be discovered effectively.

[0058] - Magnetic field strength is the manufacture approach of the carbon nanotube composite molding object according to claim 3 or 4 which is 5-20 teslas as flux density. According to this approach, a carbon nanotube can be made to arrange effectively.

[0059]

[Effect of the Invention] According to this invention, the following effectiveness can be demonstrated as explained in full detail above.

[0060] According to the carbon nanotube composite molding object of invention according to claim 1, by the former, the outstanding anisotropy function which was not obtained can be demonstrated about properties, such as an electrical property, a thermal property, and a mechanical property.

[0061] According to the carbon nanotube composite molding object of invention according to claim 2, in addition to the effect of the invention according to claim 1, it excels in the fabrication nature for acquiring a request configuration. According to the manufacture approach of the carbon nanotube composite molding object invention according to claim 3, the carbon nanotube composite molding object which does so an effect of the invention according to claim 1 can be acquired efficiently.

[0062] According to the manufacture approach of the carbon nanotube composite molding object invention according to claim 4, in addition to the effect of the invention according to claim 3, it excels in the fabrication nature for acquiring a request configuration.

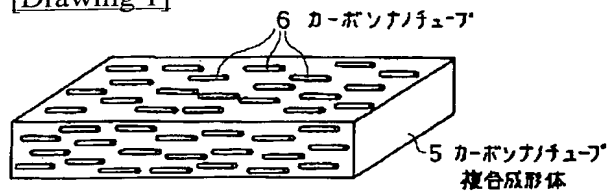
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

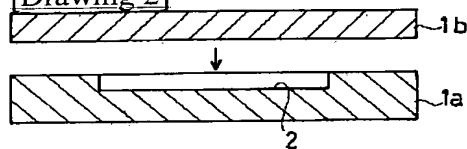
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

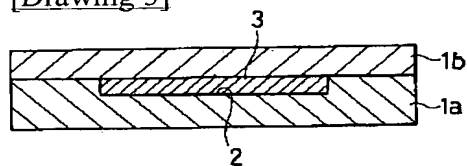
[Drawing 1]



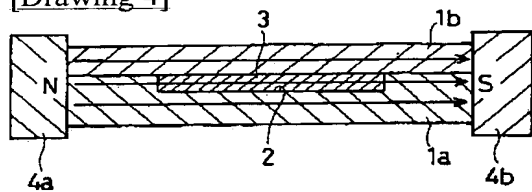
[Drawing 2]



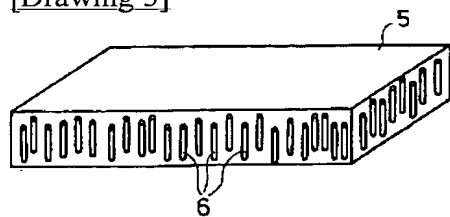
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-273741

(P 2 0 0 2 - 2 7 3 7 4 1 A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002. 9. 25)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード | (参考) |
|-----------------------------------|------|------------|--------|------|
| B29C 39/02 | | B29C 39/02 | 4F071 | |
| B82B 1/00 | | B82B 1/00 | 4F204 | |
| 3/00 | | 3/00 | 4J002 | |
| C08J 5/00 | CER | C08J 5/00 | CER | |
| C08K 3/04 | | C08K 3/04 | | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全9頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願2001-74244 (P 2001-74244)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001. 3. 15)

(71) 出願人 000237020

ポリマテック株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目8番16号

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 飛田 雅之

東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテ

ック 株式会社R&Dセンター内

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

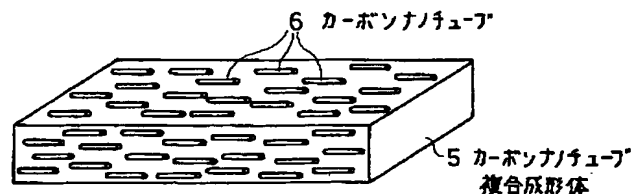
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ複合成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電気的性質、熱的性質、機械的性質などの性質について、従来では得られなかった優れた異方性機能を発揮することができるカーボンナノチューブ複合成形体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 カーボンナノチューブ複合成形体5は、母材となるマトリックス中にカーボンナノチューブ6が一定方向に配列されて複合された状態で成形されている。マトリックスとしては、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、ゴム及び熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の有機高分子が好ましい。この複合成形体5は、マトリックス中にカーボンナノチューブ6を含有する組成物を金型の成形凹部に注入し、磁石によって一定方向に磁場を印加させてカーボンナノチューブ6を一定方向に配列させた状態で、固化させることにより製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マトリックス中にカーボンナノチューブが一定方向に配列されて複合された状態で成形されていることを特徴とするカーボンナノチューブ複合成形体。

【請求項 2】 マトリックスが、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、ゴム及び熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも 1 種の有機高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ複合成形体。

【請求項 3】 マトリックス中にカーボンナノチューブを含有する組成物に磁場を印加させてカーボンナノチューブを一定方向に配列させた状態で、固化させて成形することを特徴とするカーボンナノチューブ複合成形体の製造方法。

【請求項 4】 マトリックスが、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、ゴム及び熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも 1 種の有機高分子であることを特徴とする請求項 3 に記載のカーボンナノチューブ複合成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブがマトリックス中で一定方向に配列し、電気的性質、熱的性質、機械的性質等の性質について異方性機能を発揮することができ、電子部品、熱伝導性材料、高強度材料などとして利用することができるカーボンナノチューブ複合成形体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、カーボンナノチューブ及びその製造方法については、特開平 5-125619 号公報、特開平 7-216660 号公報などで開示されている。それらの公報によれば、カーボンナノチューブの特異的機能を生かし、電子放出素子、水素貯蔵、薄膜電池、プローブ、マイクロマシン、半導体超集積回路、導電性材料、熱伝導性材料、高強度高弾性材料などの多くの興味深い用途開発が活発に検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のカーボンナノチューブを樹脂やゴム、金属、セラミックスなどのマトリックスに配合した組成物を固化して得られるカーボンナノチューブ複合成形体は、カーボンナノチューブがマトリックス中でランダムな向きに分散していたものが主であった。従って、得られる機械的性質、電気伝導性、電子放出特性などの機能もランダムに、すなわちいずれの方向でも同一の機能を有する等方的な材料であった。

【0004】一方、マトリックス中にカーボンナノチューブを含む組成物を、流動場やせん断場で成形したり、組成物を引き延ばす方法等によってカーボンナノチューブを流れ方向に配列させることは可能である。ところ

が、カーボンナノチューブを流動方向に配列させる方法では、板状の成形体の厚み方向にカーボンナノチューブを配列させることは不可能であり、必ずしも任意の方向にカーボンナノチューブの配列を制御させることはできなかった。

【0005】さらに、特開平 11-194134 号公報及び特開平 10-265208 号公報には、基体上に配列された鉄、コバルト、ニッケル等の触媒分子から、気相中でカーボンナノチューブを一定方向に成長させる製造方法が提唱されている。ところが、この方法を用いてカーボンナノチューブを平面基板上に一定方向に配列させた場合には、平面に対して垂直方向にカーボンナノチューブが配列した複合成形体しか得られない。従って、任意形状のカーボンナノチューブ複合成形体を製造することは困難であった。

【0006】本発明は上記従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、電気的性質、熱的性質、機械的性質などの性質について、従来では得られなかった優れた異方性機能を発揮することができるカーボンナノチューブ複合成形体及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項 1 に記載の発明のカーボンナノチューブ複合成形体は、マトリックス中にカーボンナノチューブが一定方向に配列されて複合された状態で成形されていることを特徴とするものである。

【0008】請求項 2 に記載の発明のカーボンナノチューブ複合成形体は、請求項 1 に記載の発明において、マトリックスが、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、ゴム及び熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも 1 種の有機高分子であることを特徴とするものである。

【0009】請求項 3 に記載の発明のカーボンナノチューブ複合成形体の製造方法は、マトリックス中にカーボンナノチューブを含有する組成物に磁場を印加させてカーボンナノチューブを一定方向に配列させた状態で、固化させて成形することを特徴とするものである。

【0010】請求項 4 に記載の発明のカーボンナノチューブ複合成形体の製造方法は、請求項 3 に記載の発明において、マトリックスが、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、ゴム及び熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも 1 種の有機高分子であることを特徴とするものである。

【0011】従って、カーボンナノチューブを任意の一定方向に配列させたカーボンナノチューブ複合成形体は、カーボンナノチューブ特有の電気的性質、熱的性質、機械的性質などの性質について、方向により発揮される機能又はその程度が異なる異方性を有する複合成形体となる。

【0012】例えば、電気的性質に関しては、導電性材料として、特定の方向に電気伝導性が高く、かつ、一定

10

20

30

40

50

方向に配列されていない場合と比較してカーボンナノチューブの添加量はより少なくても高い電気伝導性を発現することができる。また、カーボンナノチューブの電子放出特性はナノチューブの末端部からの電子放出が最も効率が良くと考えられ、一定方向に配列されていない場合と比較して複合成形体の端面により多くのカーボンナノチューブの末端部分を配置することが可能である。

【0013】熱的性質に関しては、例えば板状成形体の厚み方向にカーボンナノチューブを配列させた場合、配列に対して平行方向の熱伝導率と直角方向の熱伝導率とは差異が生じる。すなわち、カーボンナノチューブ自体は、軸方向の熱伝導率の方が軸に垂直方向の熱伝導率よりも大きいため、板状成形体の厚み方向の熱伝導率の方が大きくなり、異方性材料となる。なお、この場合、カーボンナノチューブはグラファイト化させて熱伝導率をさらに向上させる方が好ましい。

【0014】機械的性質に関しては、例えば、板状成形体の厚み方向と垂直な一方にカーボンナノチューブを配列させると、弾性率の異方性が生じ、それ以外の方向よりも引張り強度、耐屈曲強度等が向上する。

【0015】その他、磁氣的性質、線膨張係数、誘電的性質、電波吸収特性などにおいても異方性を発現することができる。制振材や、電波吸収体などの様々な用途で用いることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。カーボンナノチューブ複合成形体は、マトリックス中にカーボンナノチューブが一定方向に配列されて複合された状態で成形されている。このカーボンナノチューブ複合成形体は、板状や管状、塊状、その他の任意の形状に成形されて用いられる。

【0017】本発明で用いられるカーボンナノチューブの種類や製造方法については特に限定されるものではないが、カーボンより形成され、直径がナノメートルオーダーでチューブ状をなすものである。例えば、特開平6-157016号、特開平6-280116号、特開平10-203810号、特開平11-11917号などの各公報に開示される製造方法で得られたカーボンナノチューブを使用することができる。カーボンナノチューブの合成には、アーク放電法を利用するのが一般的になってきているが、その他、レーザー蒸発法や熱分解法、プラズマ放電を利用する方法などが近年研究され、それらの方法により得られるカーボンナノチューブを使用することもできる。

【0018】カーボンナノチューブは炭素原子が構成する六角網目がチューブ状に連なった構造を有している。六角網目のチューブが1枚構造のものはシングルウォールナノチューブ（以下、SWNTと略称する）と呼ばれ、一方、多層の六角網目のチューブから構成されているものはマルチウォールナノチューブ（以下、MWNT

と略称する）と呼ばれている。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件等によってある程度決定される。

【0019】生成物にはカーボンナノチューブと同時に、非晶質カーボンナノ粒子、フラーレン類及び金属ナノ粒子なども副生成物として混入するが、これらの副生成物が含まれていてもよい。フラーレン類などは、トルエン、二硫化水素、ベンゼン、クロロベンゼンなどの有機溶剤に可溶なため、抽出が可能である。また、カーボンナノチューブの層間はカーボンナノ粒子やグラファイト片の層間よりも狭いため、このことを利用し、ナノ粒子やグラファイト片のみ選択的に層間化合物を形成し、より低温で焼結させて取り除くことが可能である。これにより、処理温度が低くなった分、燃焼によるナノチューブの消耗を抑えることができ、回収率が上がる。

【0020】また、生成方法にもよるが、カーボンナノチューブは高アスペクト比の材料であり、生成されたものも複雑に絡み合った構造を有している場合が多い。これらは超音波分散等で分散させても良いが、好ましくは所定の条件で粉碎処理をして、カーボンナノチューブの長さを生成時より短く加工しても良い。粉碎処理の方法は限定されないが、せん断、すりつぶし等の乾式粉砕法、又は界面活性剤を含む水や有機溶剤等を含むボールミル、ホモジナイザー等を利用する方法が採用される。

【0021】本発明で使用するカーボンナノチューブは、SWNT、MWNTのいずれかに限ったものではない。さらに、カーボンナノチューブに金属又は他の無機物や有機物を含むもの、カーボンナノチューブ内に炭素又は他の物質が充填されたもの、カーボンナノチューブがコイル状（螺旋状）又はフィブリル状のもの、その他のいわゆるナノファイバーも用いることができる。また、カーボンナノチューブの直径と長さも限定されるものではないが、製造の容易性や機能発現性などの点から、カーボンナノチューブの直径は1~20nm、チューブ長さは50nm~100μmの範囲が好ましい。

【0022】次に、カーボンナノチューブが配合されるマトリックスは、カーボンナノチューブを配合する母材となる材料である。このマトリックスとしては例えば樹脂、ゴム、熱可塑性エラストマー、接着剤、塗料、インキ、金属、合金、セラミックス、セメント、ゲル状物、紙、繊維、織布、不織布などが使用できる。そして、マトリックスは目的とする複合成形体の硬さ、機械的強度、耐熱性、電気的特性、耐久性、信頼性などの要求性能に応じて選択することができる。なかでも、成形加工性が容易な熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、ゴム及び熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の有機高分子が好適である。

【0023】具体的な熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのエチレン-α-オレフィン共重合体、ポリメチル

ペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル及び変性PPE樹脂、脂肪族及び芳香族ポリアミド類、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸及びそのメチルエステルなどのポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリル酸類、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルケトン、ポリケトン、液晶ポリマー、シリコン樹脂、アイオノマー等の熱可塑性樹脂などが挙げられる。

【0024】硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂等が挙げられる。なお、硬化性樹脂の硬化形態については熱硬化性に限定されず、光硬化性、湿気硬化性などの常法に従った硬化方法による樹脂を使用することができる。

【0025】ゴムとしては、天然ゴム又は合成ゴムを使用することができる。合成ゴムとしては、ブタジエンゴム、イソプレングム、スチレンブタジエン共重合ゴム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、クロロプレングム、エチレン-プロピレングム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、ブチルゴム及びハロゲン化ブチルゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム等が挙げられる。

【0026】熱可塑性エラストマーとしては、スチレン-ブタジエン又はスチレン-イソプレングム共重合体とその水添ポリマー及びスチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。リサイクル性を考慮すれば、上記の熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーを使用することが好ましい。

【0027】なかでも、シリコンゴム、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、フッ素樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂より選ばれる少なくとも1種、特にシリコンゴム、エポキシ樹脂及びポリイミド樹脂より選ばれる少なくとも1種を用いることが信頼性の観点から好ましい。

【0028】また、以上から選択される複数の有機高分子からなるポリマーアロイを配合したり、公知の可塑性や充填材、硬化剤、炭素繊維やガラス繊維、アラミド繊

維などの有機繊維、安定剤、着色材などの添加剤を配合しても差し支えない。

【0029】また、マトリックス中に添加するカーボンナノチューブを配合しやすくしたり、磁場を印加した際に配列しやすくする目的で、有機溶剤や水を加えて組成物の粘度を低下させると好ましい場合がある。さらに、分散状態を向上させる目的で界面活性剤等の分散安定剤を用いてもよい。

【0030】マトリックスに配合するカーボンナノチューブの量としては、マトリックス100重量部当り、0.01~100重量部の範囲が好ましい。この配合量が0.01重量部未満の場合には異方性機能を十分に発現できず、100重量部を越える場合にはマトリックスにおけるカーボンナノチューブの分散性が低下したりして好ましくない。実際には使用するマトリックス材料の種類や他の添加剤等や、用いる磁場の強さにより変化するが、磁場によって配列が可能で異方性機能を効果的に発現できる範囲のカーボンナノチューブの配合量としては、0.1~20重量部の範囲が実用的である。

【0031】さらに、カーボンナノチューブとマトリックス材料との濡れ性や接着性を向上させるために、カーボンナノチューブの表面をあらかじめ脱脂処理や洗浄処理を施したり、紫外線照射処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、イオン注入処理などの活性化処理を施すことが好ましい。加えて、これらの表面処理後にシラン系やチタン系、アルミニウム系などのカップリング剤で処理することによって、さらに多量のカーボンナノチューブを容易に分散混合しやすくなり、得られる複合成形体の一層の高機能化が達成できる。

【0032】マトリックス中にカーボンナノチューブを分散させる方法としては、特に限定されるものではない。例えば、液状高分子の場合には、所定量のカーボンナノチューブを添加して通常のミキサーやブレンダーで混合すればよい。さらに、混合分散状態を向上させる目的で超音波や振動による処理を施してもよい。混入した空気を除去する目的で真空又は加圧によって脱泡操作を加えることが好ましい。ペレットや粉末形状などの固体高分子の場合には、所定量のカーボンナノチューブを添加して通常の押出機、ニーダー、ロールなどの混練機械を使用して混練分散することができる。

【0033】カーボンナノチューブを一定方向に配列させるために印加する磁場の強さとしては、磁束密度として0.05~30テスラの範囲が好ましい。磁束密度が0.05テスラ未満の場合にはカーボンナノチューブを一定方向に十分配列させることができず、30テスラを越える場合には磁場の強さが過剰で、配列の効果はそれ以上向上しない。実際には使用するマトリックスとカーボンナノチューブの種類や添加量、得ようとするカーボンナノチューブ複合成形体の形状、及び最終製品の要求性能に応じて実験的に設定することができるが、カーボ

ンナノチューブを効果的に配列させることができる磁束密度としては、5～20テスラの範囲が実用的である。

【0034】外部から印加する磁場の発生手段としては、永久磁石、電磁石、コイルなどを利用できる。本発明では、反磁性を有するカーボンナノチューブを磁力線に対して平行方向に配列させることができるので、磁場の向きは、所望の配列方向に応じて磁石のN極とS極を配置させれば良い。その他、N極とN極が対向するように磁石を配置させても、磁石を片側のみに配置させても、磁力線が曲線状になるように配置させても差し支えない。すなわち、目的とする機能の異方性が発現するように磁力線の向きを調整して磁場を印加すれば良い。

【0035】得られた混合組成物は、プレス成形法、押出成形法、トランスファー成形法、カレンダー成形法などによって板状、管状、塊状などの求める形状に成形加工して複合成形体を製造することができる。さらに、塗装、印刷などのプロセスによって薄膜状に加工することも可能である。このようにして得られたカーボンナノチューブ複合成形体は、カーボンナノチューブが任意の一定方向に配列されるが、その事実は電子顕微鏡による拡大写真で確認することができた。

【0036】以上説明した実施形態により発揮される効果を以下にまとめて記載する。

・ 実施形態で説明したカーボンナノチューブ複合成形体は、カーボンナノチューブが任意の一定方向に配列されている。このため、カーボンナノチューブの伸びる方向とその他の方向において電気的性質、熱的性質、機械的性質などの性質が異なり、従来では得られなかった優れた異方性機能を発揮することができる。しかも、カーボンナノチューブは極微細な材料であることから、微小な複合成形体について異方性機能を発揮することができる。

【0037】・ このようなカーボンナノチューブ複合成形体は、カーボンナノチューブを含有する組成物に磁場を印加させることによって、マトリックス中のカーボンナノチューブを任意の一定方向に効率良く配列させることができる。

【0038】・ その他にも、カーボンナノチューブ複合成形体は、磁氣的性質、電磁氣的性質、線膨張係数、誘電的性質などにおいて異方性を発現することができる。従って、圧力センサー、感圧スイッチ、磁気シールド材料、磁気記録材料、磁気フィルターなどの様々な用途に利用することが可能である。

【0039】

【実施例】以下、実施例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。各例において、カーボンナノチューブは、以下の合成例に基き作製したものをを用いた。各実施例及び比較例においては板状に成形したカーボンナノチューブ複合成形体について述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0040】以下に、各例で使用するカーボンナノチューブの合成方法の一例として、触媒を用いる熱分解法について説明する。この方法は、カーボンファイバー気相成長法とほぼ同じである。

【0041】すなわち、まず恒温槽の中に原料ガスとしてエチレンやプロパンを水素と共に導入する。この場合、原料ガスとしては、これ以外にもメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサノン等の飽和炭化水素やエチレン、プロピレン、ベンゼン、トルエン等の不飽和炭化水素、アセトン、メタノール、一酸化炭素等の酸素を含む原料でも構わない。

【0042】次に、恒温槽中に導入された上記の原料ガスを加熱又は冷却して蒸気圧を制御し、さらに水素ガス流により熱分解炉に導入し、原料ガスとしてのエチレンやプロパンを熱分解させることにより、カーボンナノチューブを生成させる。

(実施例1) 本実施例の板状のカーボンナノチューブ複合成形体を製造するための製造装置及び製造方法を、図1から図4に基づいて説明する。

【0043】図2に示すように、一対の金型1a、1bは対向配置されるとともに、一方の金型1aの対向面には目的とする板状のカーボンナノチューブ複合成形体に対応する成形凹部2が凹設されている。両金型1a、1bはアルミニウムにより形成され、成形凹部2の内面はフッ素樹脂でコーティング処理されている。そして、熱硬化性の不飽和ポリエステル樹脂〔日本触媒(株)製の商品名エポラック G-157MB〕100重量部に対し、カーボンナノチューブを1重量部添加して攪拌した組成物3を、金型1a、1bの成形凹部2に充填した。

【0044】次いで、図3に示すように、金型1a、1bを一定の圧力で型締めし、成形凹部2を密閉した。その後、図4に示すように、金型1a、1bの両端部に一対の磁石4a、4bを配置し、磁石4a、4bのN極とS極とを対向させた。すなわち、成形凹部2の内底面と平行な一方に10テスラの磁場を印加し、常温で30分硬化させた。その後、金型1a、1bを型開きし、成形凹部2からカーボンナノチューブ複合成形体5を取り出した。

【0045】図1に示したように、得られた板状の複合成形体5中のカーボンナノチューブ6は、上下面(図1の上面又は下面)と平行な一定方向に配列していた。

(実施例2) 前記成形凹部2の内底面と垂直の方向に10テスラの磁場を印加した以外は実施例1と同様にし、カーボンナノチューブ複合成形体5を得た。得られた板状の複合成形体5中のカーボンナノチューブ6は、図5に示したように、複合成形体5の上下面と垂直方向に配列していた。

(実施例3) 熱硬化性のエポキシ樹脂(EPO-TECH社製の商品名エポテック310)100重量部に対し、カーボンナノチューブを1重量部添加して攪拌した

組成物を、図2に示す金型の成形凹部2に充填した。その後、実施例1と同様に操作してカーボンナノチューブ複合成形体5を得た。

(実施例4) 熱硬化性のエポキシ樹脂(EPO-TECH社製 エポテック310) 100重量部に対し、カーボンナノチューブを2重量部添加して攪拌した組成物を、図2に示す金型1aの成形凹部2に充填した。その後、実施例1と同様に操作してカーボンナノチューブ複合成形体を得た。

(実施例5) 熱可塑性のポリカーボネート樹脂〔三菱エンジニアリングプラスティック(株)製の商品名ユーピロンS-2000〕100重量部に対し、カーボンナノチューブ1重量部をスクリー押出機で混練した組成物に対して、塩化メチレンを添加し、均一な液状に溶解するまで攪拌した。得られた溶液を図2に示した金型1aの成形凹部2に充填した。その後、成形凹部2の内底面と平行な一方に10テスラの磁場を印加しながら、120℃で1時間加熱固化してカーボンナノチューブ複合成形体5を得た。

(実施例6) 金型1aの成形凹部2の内底面と垂直の方向に10テスラの磁場を印加した以外は実施例5と同様に、カーボンナノチューブ複合成形体5を得た。

(比較例1) 熱硬化性の不飽和ポリエステル樹脂〔日本触媒(株)製の商品名エポラックG-157MB〕100重量部に対し、カーボンナノチューブを1重量部添加して攪拌した組成物1を、図2に示す金型1aの成形凹部2に充填した。その後、磁場を印加せずに、常温で30分放置し硬化させてカーボンナノチューブ複合成形体を得た。得られた複合成形体中のカーボンナノチューブは、ランダム方向に分散していた。

30

| | 添加量(重量部) | 配列方向 | E' (N/m ²) | E'' (N/m ²) | $\tan \delta$ |
|-------|----------|------|--------------------------|---------------------------|---------------|
| 実施例 1 | 1 | 面と平行 | 1.8×10^5 | 2.4×10^4 | 0.13 |
| 実施例 2 | 1 | 面と垂直 | 1.2×10^5 | 0.89×10^4 | 0.074 |
| 実施例 5 | 1 | 面と平行 | 1.5×10^6 | 2.2×10^4 | 0.14 |
| 実施例 6 | 1 | 面と垂直 | 0.92×10^6 | 0.78×10^4 | 0.085 |
| 比較例 1 | 1 | 無 | 1.1×10^5 | 0.87×10^4 | 0.078 |
| 比較例 4 | 1 | 無 | 0.95×10^6 | 0.80×10^4 | 0.084 |

また、実施例3及び4並びに比較例2及び3で得られたカーボンナノチューブ複合成形体をSQUID磁化測定装置(Quantum Design社製, MPMS-7)にて0~5Tにおける磁化率 χ を測定した。それらの結果を表2に示した。なお、以下の表2から表4の測定方向は、次の意味を表す。

【0048】

平行：カーボンナノチューブの向きと平行方向に測定し

| | 添加量(重量部) | 測定方向 | χ (/g) | $ \Delta \chi $ (/g) |
|-------|----------|----------|--|----------------------|
| 実施例 3 | 1 | 平行 垂直 | -6.4×10^{-5} -7.5×10^{-5} | 1.2×10^{-5} |
| 実施例 4 | 2 | 平行 垂直 | -8.2×10^{-5} -8.3×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| 比較例 2 | 1 | 無 | -7.0×10^{-5} | — |
| 比較例 3 | 2 | 無 | -8.2×10^{-5} | — |

(比較例2) 熱硬化性のエポキシ樹脂(EPO-TECH社製 エポテック310) 100重量部に対し、カーボンナノチューブを1重量部添加して攪拌した組成物を、図2に示す金型1aの成形凹部2に充填した。その後、磁場を印加せずに、常温で30分放置し硬化させてカーボンナノチューブ複合成形体を得た。

(比較例3) 熱硬化性のエポキシ樹脂(EPO-TECH社製 エポテック310) 100重量部に対し、カーボンナノチューブを2重量部添加して攪拌した組成物を、図2に示す金型1aの成形凹部2に充填した。その後、磁場を印加せずに、常温で30分放置し硬化させてカーボンナノチューブ複合成形体を作製した。

(比較例4) 熱可塑性のポリカーボネート樹脂〔三菱エンジニアリングプラスティック(株)製の商品名ユーピロンS-2000〕100重量部に対し、カーボンナノチューブ1重量部をスクリー押出機で混練したペレット100重量部に対して、塩化メチレン70重量部を添加し、ペレットが完全に溶解するまで攪拌した。得られた溶液を図2に示した金型1aの成形凹部2に充填した。その後、磁場を印加せずに120℃で1時間加熱固化し、カーボンナノチューブ複合成形体を得た。

【0046】上記の実施例1、2、5及び6並びに比較例1及び4で得られたカーボンナノチューブ複合成形体を動的粘弾性測定装置〔(株)オリエンテック製の商品名レオバイブロンDDV-III〕にて周波数11Hzにおける貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 及び損失正接 $\tan \delta$ を測定した。それらの結果を表1に示した。

【0047】

【表1】

た。

垂直：カーボンナノチューブの向きと垂直方向に測定した。

無：カーボンナノチューブが一定方向に配列せず、ランダムに分散した試料を測定した。

【0049】

【表2】

さらに、実施例3及び比較例2で得られたカーボンナノチューブ複合成形体の電気抵抗値を測定し、結果を表3に示した。なお、電気抵抗値は、端子間距離1mmで直

て算出した値である。

【0050】

【表3】

| | 添加量 (重量部) | 測定方向 | 電気抵抗値 (Ω) |
|-------|-----------|------|--------------------|
| 実施例 3 | 1 | 平行 | 17.8×10^3 |
| | | 垂直 | 1.14×10^3 |
| 比較例 2 | 1 | 無 | 6.06×10^3 |

また、実施例1及び2並びに比較例1で得られたカーボンナノチューブ複合成形体を熱機械分析測定装置(メトラ社製 TMA-40、TA-3000)にて、温度30～200℃における線膨張係数を測定した。それら

の結果を表4に示した。

【0051】

【表4】

| | 添加量 (重量部) | 測定方向 | 線膨張係数 ($1/^\circ\text{C}$) |
|-------|-----------|------|------------------------------|
| 実施例 1 | 1 | 平行 | 1.45×10^{-4} |
| | | 垂直 | 1.70×10^{-4} |
| 比較例 2 | 1 | 無 | 1.57×10^{-4} |

表2の特に実施例3について、磁化率 χ の変化から磁気

の異方性が認められる。また、表3の実施例3について、電気抵抗値の変化から電気抵抗の異方性が認められる。さらに、表4の実施例1について、線膨張係数の変化から線膨張の異方性が認められる。加えて、表1に示したように、実施例1では貯蔵弾性率E及び損失弾性率Eについて成形体の上下面に平行な方向が垂直な方向より大きく、弾性率が優れていることがわかった。

【0052】なお、本発明は前記実施形態を次のように変更して構成することも可能である。

・ マトリックス中にカーボンナノチューブを含有する組成物3に印加する磁場の方向を、金型1aの成形凹部2の内底面に対して斜め方向に設定してもよい。

【0053】・ カーボンナノチューブの表面に強磁性材料などの被膜を形成し、カーボンナノチューブの配列を効果的に行うように構成してもよい。このように構成すれば、異方性をより有効に発揮させることができる。

【0054】・ 黒鉛化炭素繊維などの炭素繊維をカーボンナノチューブとともにマトリックスに配合することもできる。このように構成した場合、熱伝導性と電気絶縁性についても異方性を発揮させることができる。

【0055】・ マトリックスとして金属、セラミックス若しくはそれ以外の無機物又はそれらの前駆体を使用し、熔融状態又は溶媒分散状態で磁場を印加し、その後冷却固化又は乾燥後焼成して複合成形体を製造することができる。例えば、カーボンナノチューブを配合したアルミニウム合金組成物を所定形状の容器内に収容して熔融させ、その状態で磁場を印加してカーボンナノチューブを一定方向に配列させ、それを冷却固化して複合成形体を製造することができる。さらに、カーボンナノチューブを配合したフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの組成物を所定形状の容器内に収容して熔融させ、その状態

で磁場を印加してカーボンナノチューブを一定方向に配列させ、それを乾燥後焼成してマトリックスを炭化又は黒鉛化させ、カーボンナノチューブ炭素複合成形体を製造することができる。このように構成した場合、複合成形体の硬さ、機械的強度、耐熱性、電気的特性、耐久性などの異方性を発現させることができる。

【0056】さらに、前記実施形態より把握される技術的思想について以下に記載する。

・ カーボンナノチューブは、直径が1～20nm、長さが50nm～100 μm である請求項1又は請求項2に記載のカーボンナノチューブ複合成形体。このように構成した場合、カーボンナノチューブを容易に製造できるとともに、カーボンナノチューブ複合成形体の異方性機能を有効に発現させることができる。

【0057】・ カーボンナノチューブの配合量は、マトリックスに対して0.1～20重量部である請求項1又は請求項2に記載のカーボンナノチューブ複合成形体。このように構成した場合、磁場によってカーボンナノチューブの配列が可能で、異方性機能を効果的に発現することができる。

【0058】・ 磁場の強さは、磁束密度として5～20テスラである請求項3又は請求項4に記載のカーボンナノチューブ複合成形体の製造方法。この方法によれば、カーボンナノチューブを効果的に配列させることができる。

【0059】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば次のような効果を発揮することができる。

【0060】請求項1に記載の発明のカーボンナノチューブ複合成形体によれば、電気的性質、熱的性質、機械的性質などの性質について、従来では得られなかった優れた異方性機能を発揮することができる。

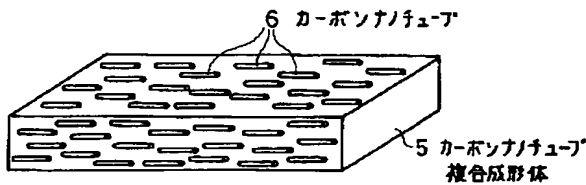
【0061】請求項2に記載の発明のカーボンナノチューブ複合成形体によれば、請求項1に記載の発明の効果に加え、所望形状を得るための成形加工性に優れている。請求項3に記載の発明のカーボンナノチューブ複合成形体の製造方法によれば、請求項1に記載の発明の効果を奏するカーボンナノチューブ複合成形体を効率良く得ることができる。

【0062】請求項4に記載の発明のカーボンナノチューブ複合成形体の製造方法によれば、請求項3に記載の発明の効果に加え、所望形状を得るための成形加工性に

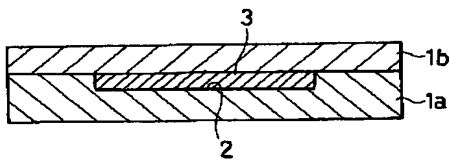
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1のカーボンナノチューブ複合成形体

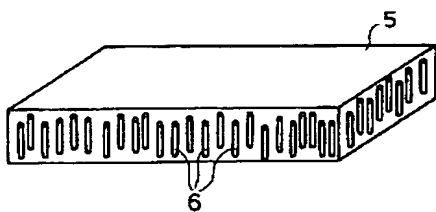
【図1】



【図3】



【図5】



を示す概略説明図。

【図2】 成形用の金型を型開きした状態を示す断面図。

【図3】 金型の成形凹部に組成物を注入して型締めした状態を示す断面図。

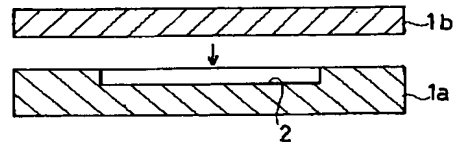
【図4】 図3の状態に続き、金型の両端に一对の磁石を配置し、成形凹部内の組成物に磁場を印加した状態を示す断面図。

【図5】 実施例2のカーボンナノチューブ複合成形体を示す概略説明図。

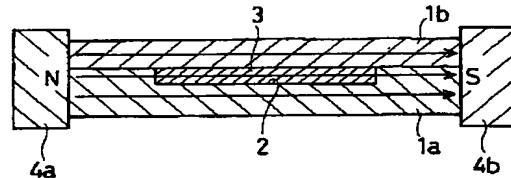
【符号の説明】

5…カーボンナノチューブ複合成形体、6…カーボンナノチューブ。

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

// B 2 9 K 21:00

B 2 9 K 21:00

101:10

101:10

(72) 発明者 木村 亨

東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式会社R&Dセンター内

(72) 発明者 湯村 守雄
茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業
技術総合研究所物質工学工業技術研究所
内
(72) 発明者 大嶋 哲
茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業
技術総合研究所物質工学工業技術研究所
内
(72) 発明者 吾郷 浩樹
茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業
技術総合研究所物質工学工業技術研究所
内

(72) 発明者 内田 邦夫
茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業
技術総合研究所物質工学工業技術研究所
内
(72) 発明者 角館 洋三
茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業
技術総合研究所物質工学工業技術研究所
内
(72) 発明者 横井 裕之
茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業
技術総合研究所物質工学工業技術研究所
内

F ターム (参考) 4F071 AA02 AA03 AB03 AE15 AH12
BA01 BB01 BB03 BB06 BB13
4F204 AA28 AA36 AA45 AA49 AE04
AJ02 AJ03 AJ09 EA03 EB01
EE02 EF02 EF27
4J002 AA011 AA021 DA036 FD116